

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-329589

(43)Date of publication of application : 22.12.1997

(51)Int.Cl.

G01N 30/06
C07B 63/00
G01N 30/12

(21)Application number : 08-149170

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

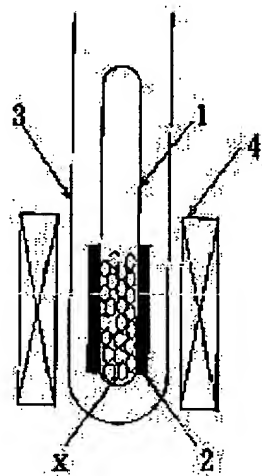
(22)Date of filing : 11.06.1996

(72)Inventor : KURIHARA KENJI

(54) METHOD FOR EXTRACTION AND ANALYSIS OF ORGANIC LOW-MOLECULAR WEIGHT COMPOUND**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a method wherein organic low molecular weight compound contained in a specimen can be easily heated and extracted in a short time with high reproducibility, the extracted organic low molecular weight compound can be preferably used for various kinds of analysis such as element analysis, infrared spectrochemical analysis and gas chromatography as well as analysis by mass spectrometer, and analysis of high precision is easily enabled.

SOLUTION: A high frequency electromagnetic induction heating equipment is filled with specimen X like vinyl chloride resin. A specimen cell 1 is covered with electromagnetic induction heat generating metal body which generates heat up to a temperature lower than the decomposition temperature of the specimen X, e.g. ferromagnetic metal body whose Curie temperature is 220° C. The specimen cell 1 is subjected to high frequency electromagnetic induction heating up to the Curie temperature. Organic low molecular weight compound such as additive and unreacted compound is evaporated and extracted from the specimen X. The extracted organic low molecular weight compound is used as the specimen for various kinds of analysis such as GC (gas chromatography), and GC-MG (gas chromatography mass spectrometer).

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-329589

(43) 公開日 平成9年(1997)12月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 30/06			G 0 1 N 30/06	G
C 0 7 B 63/00		7419-4H	C 0 7 B 63/00	A
G 0 1 N 30/12			G 0 1 N 30/12	S

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平8-149170

(22) 出願日 平成8年(1996)6月11日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 栗原 建二

千葉県佐倉市宮前3-45-17

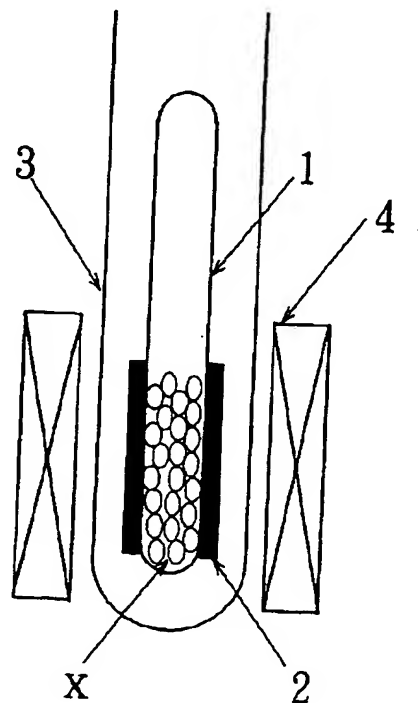
(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 有機低分子量化合物の抽出方法および有機低分子量化合物の分析方法

(57) 【要約】

【解決手段】 高周波電磁誘導加熱装置内に塩化ビニル樹脂等の試料(X)が充填され、かつ試料(X)の分解温度未満の温度まで発熱する電磁誘導発熱性金属体、例えばキュリー温度220℃の強磁性金属体で覆われた試料セルを配し、これをキュリー温度まで高周波電磁誘導加熱して該試料(X)から添加剤、未反応化合物等の有機低分子量化合物(Y)を揮発させて抽出する抽出方法、および抽出した有機低分子量化合物をGC、GC-M S等、各種の分析の試料として用いる分析方法。

【効果】 試料(X)中に含まれる有機低分子量化合物を短時間で容易に再現性良く加熱抽出できる。しかも、抽出した有機低分子量化合物はマススペクトロメーターによる分析のみならず、元素分析、赤外分光分析、ガスクロマトグラフィーなどの各種の分析にも好ましく使用でき、容易に精度の高い分析ができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 高周波電磁誘導加熱装置内に、試料(X)が充填され、かつ試料(X)の分解温度未満の温度まで発熱する電磁誘導発熱性金属体で覆われた試料セルを配し、これをキュリー温度まで高周波電磁誘導加熱して該試料(X)から有機低分子量化合物(Y)を揮発させて抽出すること特徴とする有機低分子量化合物の抽出方法。

【請求項2】 電磁誘導発熱性金属体が、試料(X)の分解温度未満のキュリー温度を有する強磁性金属体である請求項1記載の抽出方法。

【請求項3】 電磁誘導発熱性金属体のキュリー温度が、50～400℃である請求項1又は2記載の抽出方法。

【請求項4】 試料(X)を試料セルに密封充填し、これをキュリー温度まで高周波電磁誘導加熱して該試料(X)から有機低分子量化合物(Y)を試料セル内部の試料(X)の非充填空間に揮発させ、次いで凝縮させる請求項1、2又は3記載の抽出方法。

【請求項5】 試料(X)の容積の2倍以上の容量を有する試料セルに試料(X)を密封充填し、これをキュリー温度まで高周波電磁誘導加熱して該試料(X)から有機低分子量化合物(Y)を試料セル内部の試料(X)の非充填空間に揮発させ、次いで凝縮させた後、凝縮した有機低分子量化合物(Y)を有機溶剤に溶解させて採取する請求項1、2又は3記載の抽出方法。

【請求項6】 高周波電磁誘導加熱時間が、1～60分間である請求項1～5のいずれか1つに記載の抽出方法。

【請求項7】 電磁誘導発熱性金属体で覆われた試料セルを、保護セルに入れて高周波電磁誘導加熱装置内に配する請求項1～6のいずれか1つに記載の抽出方法。

【請求項8】 試料セルおよび保護セルが、ガラス製セルである請求項7記載の抽出方法。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか1つに記載の抽出方法で得られた有機低分子量化合物(Y)を、分析試料として用いることを特徴とする有機低分子量化合物の分析方法。

【請求項10】 請求項1～8のいずれか1つに記載の抽出方法で得られた有機低分子量化合物(Y)又はその有機溶剤溶液を分析試料として、ガスクロマトグラフィー(GC)又はガスクロマトグラフィー・マススペクトロメーター(GC-MS)により分析する請求項9記載の分析方法。

【請求項11】 請求項1～8のいずれか1つに記載の抽出方法で得られた有機低分子量化合物(Y)又はその有機溶剤溶液に、該有機低分子量化合物(Y)の一部又は全部に対する修飾剤(Z)を加えて反応させた後、分析試料として用いることを特徴とする有機低分子量化合物の分析方法。

【請求項12】 請求項1～8のいずれか1つに記載の抽出方法で得られた有機低分子量化合物(Y)又はその有機溶剤溶液に、該有機低分子量化合物(Y)の一部又は全部に対する修飾剤(Z)を加えて反応させたものを分析試料として、ガスクロマトグラフィー(GC)又はガスクロマトグラフィー・マススペクトロメーター(GC-MS)により分析する請求項11記載の分析方法。

【請求項13】 修飾剤(Z)が、シリル化剤である請求項11又は12記載の分析方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子、紙、トナー、感熱紙などの素材を構成している有機低分子量化合物や、素材中に添加されている添加剤などの有機低分子量化合物を抽出する方法およびこの方法で得られた有機低分子量化合物を分析試料として用いる有機低分子量化合物の分析方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、素材中に含まれる添加剤や、素材中に残存する合成原料などの有機低分子量化合物を抽出するためには、抽出する物質にあった溶媒でソックスレー抽出する方法、素材を良溶媒に溶解したのち、貧溶媒を加えて素材分を沈澱させ、素材分をろ過後、そのろ液を濃縮するなどの再沈法、乾留を行い、乾留物として抽出する乾留法等がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、ソックスレー抽出の場合、抽出する物質に合う溶媒を見い出すことが必要であり、また再沈法においては、素材を溶解し、ろ過分離を行う必要があるが、素材によっては溶媒に不溶性のものも多々あることから利用できないことも多い。更に、ソックスレー抽出法、再沈法は、その操作に時間がかかるのが欠点である。乾留法は、熱源としてオイルバス、アルミブロックヒーター、アルコールランプ、ガスバーナーなどを用いるが、①温度を上げるのにかなりの時間を費やす、②終了後室温まで加熱源を冷却するのに時間がかかる、③ガスバーナー、アルコールランプでは加熱温度のコントロールは不可能、④オイルバスを使用する際には、試料を汚染する可能性があるなどの欠点がみられる。その結果として、分析に時間がかかるという課題があった。

【0004】例えば、①日本分析化学会編、新報 高分子分析ハンドブック、p551(1995)(株)紀伊國屋書店では、再沈法における代表的なポリマーの溶解性について、良溶媒と貧溶媒の組み合わせを上げているが、ポリマーの種類がわからなければこれら組み合わせは適切に使用することはできず、ポリマーの同定を行ってからでないとは使用できないなどの欠点がある。また、②上記高分子分析ハンドブックp533では、閉管試験(乾留に準ずる)において、試料を入れたガラス管の底

部を電熱器またはガスバーナーで加熱するとしている。この加熱方式だと加熱温度を再現性良く保つことは困難である。また、かなり高温であることから熱分解物や副反応生成物が生じ易い。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決する方法について鋭意検討した結果、試料(X)を試料セルに充填、好ましくは密封充填し、これを高周波電磁誘導加熱により試料(X)の分解温度未満の温度まで発熱する電磁誘導加熱性金属体、例えば試料(X)の分解温度未満のキュリー温度を有する強磁性金属体で覆い、この電磁誘導加熱性金属体を高周波電磁誘導加熱する等の抽出方法を採用すると、短時間で容易に試料が加熱されて試料中に含まれている添加剤、未反応化合物等の有機低分子量化合物が抽出できること、しかも加熱方法が電磁誘導加熱性金属体を用いた高周波電磁誘導加熱であるため容易に再現性良く加熱抽出ができること、得られた抽出物はマススペクトロメーター、ガスクロマトグラフィー、元素分析、赤外分光分析など各種の分析に好ましく使用でき、容易に精度の高い分析ができること、電磁誘導加熱性金属体として、50~400℃という比較的低いキュリー温度を有する金属体を用いると、高周波電磁誘導加熱時の試料(X)の分解や試料セルの破損を容易に防止できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、(1) 高周波電磁誘導加熱装置内に、試料(X)が充填され、かつ試料(X)の分解温度未満の温度まで発熱する電磁誘導加熱性金属体で覆われた試料セルを配し、これをキュリー温度まで高周波電磁誘導加熱して該試料(X)から有機低分子量化合物(Y)を揮発させて抽出すること特徴とする有機低分子量化合物の抽出方法、(2) 電磁誘導加熱性金属体が、試料(X)の分解温度未満のキュリー温度を有する強磁性金属体である上記(1)記載の抽出方法、(3) 電磁誘導加熱性金属体のキュリー温度が、50~400℃である上記(1)又は(2)記載の抽出方法、

【0007】(4) 試料(X)を試料セルに密封充填し、これをキュリー温度まで高周波電磁誘導加熱して該試料(X)から有機低分子量化合物(Y)を試料セル内部の試料(X)の非充填空間に揮発させ、次いで凝縮させる上記(1)、(2)又は(3)記載の抽出方法、

(5) 試料(X)の容積の2倍以上の容量を有する試料セルに試料(X)を密封充填し、これをキュリー温度まで高周波電磁誘導加熱して該試料(X)から有機低分子量化合物(Y)を試料セル内部の試料(X)の非充填空間に揮発させ、次いで凝縮させた後、凝縮した有機低分子量化合物(Y)を有機溶剤に溶解させて採取する上記(1)、(2)又は(3)記載の抽出方法、

【0008】(6) 高周波電磁誘導加熱時間が、1~

60分間である上記(1)~(5)のいずれか1つに記載の抽出方法、(7) 電磁誘導加熱性金属体で覆われた試料セルを、保護セルに入れて高周波電磁誘導加熱装置内に配する上記(1)~(6)のいずれか1つに記載の抽出方法、(8) 試料セルおよび保護セルが、ガラス製セルである上記(7)記載の抽出方法、

【0009】(9) 上記(1)~(8)のいずれか1つに記載の抽出方法で得られた有機低分子量化合物

(Y)を、分析試料として用いることを特徴とする有機低分子量化合物の分析方法、(10) 上記(1)~(8)のいずれか1つに記載の抽出方法で得られた有機低分子量化合物(Y)又はその有機溶剤溶液を分析試料として、ガスクロマトグラフィー(GC)又はガスクロマトグラフィー-マススペクトロメーター(GC-MS)により分析する上記(9)記載の分析方法、

【0010】(11) 上記(1)~(8)のいずれか1つに記載の抽出方法で得られた有機低分子量化合物(Y)又はその有機溶剤溶液に、該有機低分子量化合物(Y)の一部又は全部に対する修飾剤(Z)を加えて反応させた後、分析試料として用いることを特徴とする有機低分子量化合物の分析方法、(12) 上記(1)~(8)のいずれか1つに記載の抽出方法で得られた有機低分子量化合物(Y)又はその有機溶剤溶液に、該有機低分子量化合物(Y)の一部又は全部に対する修飾剤(Z)を加えて反応させたものを分析試料として、ガスクロマトグラフィー(GC)又はガスクロマトグラフィー-マススペクトロメーター(GC-MS)により分析する上記(11)記載の分析方法、及び(13) 修飾剤(Z)が、シリル化剤である上記(11)又は(12)記載の分析方法、を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明で用いる試料(X)としてはなんでもよいが、好ましくは粉末、粒状である。例えば、高分子化合物、プラスチック、繊維、フィルム、感熱紙、ゴム、塗料、複合材料、添加剤、トナー、木材などが挙げられる。なかでも、揮発性、熱安定性が高く、溶剤に溶解可能な有機低分子量化合物が抽出されるものがGC、GC-MSなどの分析が容易であり、好ましい。

【0012】これら試料(X)の中でも、熱硬化性樹脂は本発明の方法による残存未反応原料の抽出と分析が効果的である。すなわち、ソックスレー抽出法を用いるとしても溶剤の選択が難しく、抽出溶剤の濃縮操作などの手間がかかることが多いが、本発明の方法によれば容易に短時間で有機低分子量化合物(Y)を抽出でき、その後迅速に直接GCやGC-MSに注入することが可能である。

【0013】本発明で用いる電磁誘導加熱性金属体としては、高周波の照射を受けて試料(X)の分解温度未満の温度まで高周波電磁誘導加熱し、しかも試料セルを覆

うことのできる金属体であればよく、通常は昇温が早く短時間で安定的に抽出を終了させることができることから、試料(X)の分解温度未満で、かつ試料(X)中の有機低分子量化合物(Y)が抽出可能なキュリー温度を有する強磁性金属体からなる厚さ0.01~0.5mm程度の金属箔(ホイル)や金属板を適宜選択して用いる。

【0014】上記強磁性金属体としては、強磁性金属を有しており、高周波電磁誘導加熱によりキュリー温度(磁性転移点)まで急速に発熱し、その後は高周波電磁誘導加熱を続けることによりキュリー温度を保持する金属体、例えばニッケル、鉄、コバルトなどの強磁性金属の1種もしくは2種以上からなる金属体、またはこれらと銅、クロム、亜鉛、マンガン、アルミニウムなどのその他の金属との合金からなる金属体が挙げられ、その具体例としては日本分析工業株式会社製のパイロホイル(キュリー温度160~1040℃)などがある。これら強磁性金属体のキュリー温度は、金属の種類や配合組成により大きく異なり、例えばニッケルと銅の合金のキュリー温度は150~200℃程度であるが、ニッケルのキュリー温度は358℃、ニッケルと鉄の合金のキュリー温度は500~650℃程度、鉄のキュリー温度は770℃と高温である。本発明では、高周波電磁誘導加熱時の高温加熱により試料の分解や試料の蒸気圧上昇による試料セルの破損を防止するため、これら強磁性金属体の中からキュリー温度が50~400℃、なかでもキュリー温度が100~350℃の強磁性金属体を適宜選択して用いることが好ましい。ここで用いることのできる強磁性金属体としては、例えば日本分析工業株式会社製のパイロホイルF160、F170、F220、F235、F255、F280、F358などが挙げられる。

【0015】本発明で用いる試料セルとしては、試料(X)を充填することが可能で安全な材質のものがあげられ、通常はガラス製を用いる。その形状、大きさは高周波電磁誘導加熱装置の大きさや能力、試料(X)の使用量などにより異なり、限定されないが、GC、GC-MSなどの分析に用いる場合、通常外径1.5~5mm、長さ20~150mm、その容量は通常30~1500 μ l、好ましくは50~400 μ lであり、抽出に供される試料(X)の容積の2倍以上の容量を有するものを選択して用いることが好ましい。

【0016】以下に本発明の抽出方法の一例を示す図面を用いて本発明を更に具体的に説明する。図1は、本発明の有機低分子量化合物の抽出方法の一例を示す概念図であり、(1)は試料セル、(2)は電磁誘導発熱性金属体からなる箔、(3)は保護セル、(4)は高周波電磁誘導加熱装置内にある高周波加熱コイル(高周波電磁誘導加熱装置の全体は図示せず)、(X)は有機低分子量化合物(Y)抽出用の試料である。

【0017】まず、一方が開口した試料セル(1)に試料(X)を充填する。好ましくは、次いで図1のようにバーナーなどにより試料セル(1)の開口部を封止して密閉して用いる。試料セル(1)を密閉して用いると電磁誘導加熱により試料(X)より抽出された有機低分子量化合物(Y)が揮発して、試料セル(1)内部の試料(X)の非充填空間(図1では試料セルの上部)に集まり、有機低分子量化合物(Y)の採取が容易となるという利点がある。以下に、試料(X)を密封充填した試料セルを用いた場合について述べる。尚、試料(X)の充填量は特に限定されないが、試料セル容量の3~50%が好ましい。

【0018】次いで、試料セル(1)を電磁誘導発熱性金属体からなる箔(2)で覆うが、試料セル(1)は必ずしも全体を電磁誘導加熱性金属体からなる箔(2)で覆う必要はない。箔(2)は、試料(X)が加熱されて有機低分子量化合物(Y)が抽出されるように適宜覆えばよく、箔(2)の面積や厚さを変えることにより試料(X)の抽出条件、例えば加熱速度や加熱温度などを適宜変更させることもできる。なお、電磁誘導発熱性金属体からなる箔(2)で覆った試料セル(1)をそのまま用いてもよいが、ガラスなどからなる保護セル(3)に入れて保護し、高周波電磁誘導加熱することが好ましい。

【0019】更に、電磁誘導発熱性金属体から箔(2)で覆った試料セル(1)をそのまま、あるいは図1のように試料セル(1)を保護セル(3)に入れて、高周波加熱コイル(4)内に配した後、通電して高周波を照射して電磁誘導発熱性金属体からなる箔(2)を発熱させ、そのまま通電を続けて試料(X)を加熱し、試料(X)中の有機低分子量化合物(Y)を揮発させて試料(X)の非充填空間に集める。

【0020】ここで用いる高周波電磁誘導加熱装置としては、高周波の照射により電磁誘導発熱性金属体を高周波電磁誘導加熱できるものであればよく、特に限定されない。また、高周波の照射による高周波電磁誘導加熱時間は、特に限定されないが、通常1~60分間、好ましくは30分間である。

【0021】加熱が終了した後、試料セル(1)を取り出し、試料(X)の非充填空間部分を必要に応じて水、氷水、その他の冷媒などで冷却し、非充填空間部分の内壁に有機低分子量化合物(Y)を凝縮させる。次いで、試料(X)と試料(X)の非充填空間の境界部分で試料セル(1)をカットし、必要ならば抽出された有機低分子量化合物(Y)を溶剤に溶解して試料溶液とし、あらかじめセットしたGCやGC-MSなどの分析機器で分析する。

【0022】ここで有機低分子量化合物(Y)を溶解するのに用いる溶剤としては、抽出された有機低分子量化合物(Y)がよく溶解するものが好ましく、通常アセト

ン、アセトニトリル、*n*-ヘキサン、酢酸エチル、アルコールなどを用いる。溶剤の使用量は、有機低分子量化合物(Y)の抽出量や種類などにより異なるが、通常10~100 μ lで十分である。

【0023】抽出された有機低分子量化合物(Y)の中に水酸基、アミノ基、カルボキシル基、チオール基などのような反応性官能基を持つものがある時は、必要に応じて溶剤に溶解した後、該反応性官能基の修飾剤(Z)と反応させて有機低分子量化合物(Y)の誘導体として揮発性、熱安定性を高めてからGC、GC-MSなどの分析に供することが好ましい。

【0024】ここで用いる溶剤としては、修飾剤(Z)と反応しないものであればよく、例えばアセトニトリル、トルエン、テトラヒドロフラン、ヘキサン、クロロホルム、ピリジン、酢酸エチルなどが挙げられる。

【0025】また、ここで用いる修飾剤(Z)としては、抽出された反応性官能基を持つ有機低分子量化合物の反応性官能基と反応して、好ましくは室温で15分以内で反応して反応性官能基を修飾できるものであればよく、例えばシリル化剤、アルキル化剤、アシル化剤などが挙げられ、通常はシリル化剤やアルキル化剤を用いるが、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、チオール基などの修飾が容易なことからシリル化剤が好ましい。

【0026】上記シリル化剤としては、例えばN、O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド(BSA)、N、O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド(BSTFA)、N-トリメチルシリルアセトアミド(TMSA)、N-メチル-N-トリメチルシリルアセトアミド(MTMSA)、N-メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド(MSTFA)、N-メチル-N-(ターシャリーブチルジメチルシリル)-トリフルオロアセトアミド(MTBSTFA)、N-トリメチルシリルイミダゾール(TMSI)、N-(トリメチルシリル)ジメチルアミン(TMS-DM A)、N-(トリメチルシリル)ジエチルアミン(TMS-DEA)、テトラメチルジシラザン(TMDS)、ジメチルジクロロシラン(DMCS)、トリメチルクロロシラン(TMCS)、ターシャリーブチルジメチルクロロシラン(*tert*-BDMCS)、ヘキサメチレンジシラザン(HMDS)とトリメチルクロロシランの混合ピリジン溶液(HT)等が挙げられる。

【0027】また、アルキル化剤としては、例えばN、N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール(DMF-DMA)、N、N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール(DMF-DEA)、N、N-ジメチルホルムアミドジ-n-プロピルアセタール(DMF-DNP A)、N、N-ジメチルホルムアミドジ-n-ブチルアセタール(DMF-DNBA)、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)、水酸化トリメチルアニリン(TMA₃NH)、ヘキサフルオロイソプロパノール(H

FIP)、塩酸-メタノール混合液、塩酸-n-ブタノール混合液、三弗化硼素-メタノール混合液、三弗化硼素-n-プロパノール混合液、三弗化硼素-iso-プロパノール混合液、三弗化硼素-n-ブタノール混合液等が挙げられる。

【0028】更に、アシル化剤としては、例えばN-メチルピストリフルオロアセトアミド(MBTFA)、ピストリフルオロアセトアミド(BTFA)、ヘプタフルオロブチリイミダゾール(HFBI)、ヘプタフルオロ無水プロピオン酸(PFPA)、ヘプタフルオロ無水酪酸(PFBA)、無水トリフルオロ酢酸(TFAA)、無水酢酸のピリジン溶液(AA-Py)等が挙げられる。

【0029】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

【0030】実施例1

試料(X)として市販の工作用塩化ビニル樹脂棒を用いた。工作用塩化ビニル樹脂棒70mgを外径5mm、内径3.5mm、長さ60mmのガラス管の一方を封管した試料セルに入れ、開口部をバーナーで加熱して封管した。この試料セルをキューリー温度235℃の強磁性金属体からなる金属箔(日本分析工業株式会社製のパイロホイルF235、厚さ0.9mm、縦23mm、横9mm)で覆い、次いで外径10mm、内径8mm、長さ120mmの試験管状のガラスからなる保護セルに入れた後、高周波電磁誘導加熱装置内に配して、高周波電磁加熱装置に5分間通電して、上記金属箔を235℃に高周波電磁誘導加熱し、工作用塩化ビニル樹脂棒に添加されている有機低分子量化合物の凝縮物を試料(X)の非充填空間部分に得た。

【0031】通電終了後、試料セルを取り出し試料(X)の非充填空間部分を氷水で冷却した後、試料(X)の充填部分と非充填空間部分の境界で開封し、非充填空間部分に溶剤のアセトンを20 μ l注入し、凝縮物を溶解させた。これを分析試料として下記GC-MS測定条件にセットしたGC-MSに注入し、分析を行った。

【0032】GC-MS測定条件
(GC測定条件)

カラム : 長さ1m×内径3mm
粒径60~80メッシュの担体(クロモソルブW)中に液相(Silicone OV-17)を2重量%含浸させたもの
キャリアーガス: ヘリウムガス(流量 30ml/min)
カラム温度 : 50℃に1分間保持後、10℃/minの速度で270℃に昇温
注入口温度 : 250℃
(MS測定条件)

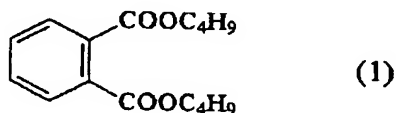
イオン源温度 : 310℃

電子衝撃 (E1) : 電圧 70 eV、電流 60 μA

【0033】図2がトータルイオンクロマトグラム (以下、「TIC」と略す) で、図3が電子衝撃 (E1) によるマススペクトル (以下、「E1マススペクトル」と略す) である。図2のTICに一本の大きなピークが認められ、図3のE1マススペクトルから分子量278の下記構造式 (1) で示されるジブチルフタレートであることがわかった。

【0034】

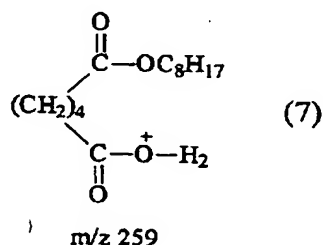
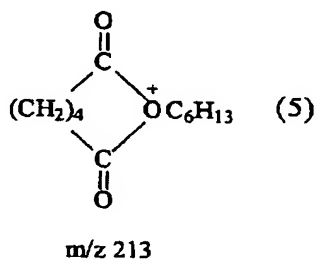
【化1】



【0035】実施例2

試料 (X) として市販の工作用塩化ビニル樹脂棒の代わりに市販の家庭用ポリマーラップフィルム (塩化ビニル樹脂) 69 mg を用い、かつ高周波電磁誘導加熱装置への通電時間を10分間に変更した以外は実施例1と同様にしてポリマーラップフィルムから有機低分子量化合物の凝縮物を得た後、アセトン20 μl で凝縮物を溶解させ、これを分析試料として、実施例1と同様にGC-MSによる分析を行った。図4がそのTICで、図5の (A)、(B)、(C) が図4中のピーク (A)、(B)、(C) のE1マススペクトルである。

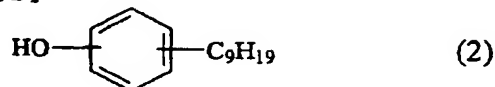
【0036】ピーク (A) の化合物は、そのE1マススペクトル (A) から分子量220の下記構造式 (2) で示されるノニルフェノールであることがわかった。このE1マススペクトル (A) は、図6に示すノニルフェノールの標準E1マススペクトル (EPA/NIH Ma



ss Spectral Data Base記載の標準E1マススペクトル) (a) と一致した。

【0037】

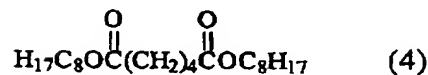
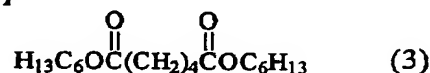
【化2】



【0038】ピーク (B)、(C) の化合物は、これらのE1マススペクトル (B)、(C) が、図6に示す下記構造式 (3)、(4) で示される化合物の標準E1マススペクトル (b)、(c) とほぼ同一もしくは類似しており、これらのスペクトルの同一部分に特徴的なフラグメントイオンが下記イオン構造式 (5) ~ (8) で示されることから、下記構造式 (9)、(10) で示される化合物であると推定できる。

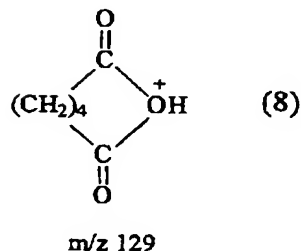
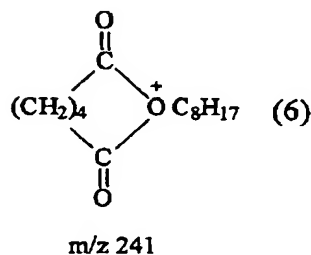
【0039】

【化3】



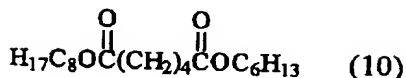
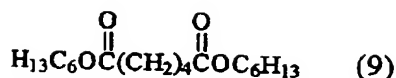
【0040】

【化4】



【0041】

【化5】



【0042】このことは、図4のピーク(B)のEIマスペクトル(B)において、 m/z 213が存在することからイオン構造式(5)が、 m/z 129が存在することからイオン構造式(8)がそれぞれ考えられ、これらにより図4のピーク(B)の化合物は、上記構造式(9)と推定できること、更に、図4のピーク(C)のEIマスペクトル(C)において、 m/z 213が存在することからイオン構造式(5)が、 m/z 241が存在することからイオン構造式(6)が、 m/z 259が存在することからイオン構造式(7)がそれぞれ考えられ、これらにより図4のピーク(C)の化合物は、分子量342の上記構造式(10)と推定できることと一致する。

【0043】実施例3

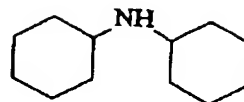
試料(X)として市販の工作用塩化ビニル樹脂棒の代わりにSBRゴムクッション材134mgを、更に強磁性金属体からなる金属泊としてパイロヒールF235の代わりにキュリー温度220℃のパイロヒールF220(厚さ0.9mm、縦23mm、横9mm)を用い、かつ高周波電磁誘導加熱装置への通電時間を15分間に変更した以外は実施例1と同様にしてSBRゴムクッション材から有機低分子量化合物の凝縮物を得た後、アセトン20μlで凝縮物を溶解させ、これを分析試料として実施例1と同様にGC-MSによる分析を行った。図7がそのTICで、図8の(D)、(E)が図7中のピーク(D)、(E)のEIマスペクトルである。

【0044】ピーク(D)の化合物は、そのEIマスペクトル(D)から分子量181の下記構造式(11)で示されるN-シクロヘキシル-シクロヘキサンアミンであることがわかった。このEIマスペクトル(D)は、図9に示すN-シクロヘキシル-シクロヘキサンアミンの標準EIマスペクトル(d)と一致した。

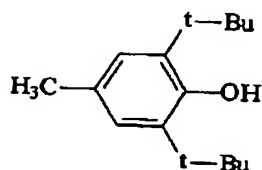
【0045】ピーク(E)の化合物は、そのEIマスペクトル(E)から分子量220の下記構造式(12)で示される2,6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノールであることがわかった。このEIマスペクトル(E)は、図9に示す2,6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノールの標準EIマスペクトル(e)と一致した。

【0046】

【化6】



(11)



(12)

【0047】実施例4

試料(X)として市販の工作用塩化ビニル樹脂棒の代わりにポリスチレンペレット60mgを、更に強磁性金属体からなる金属泊としてパイロヒールF235の代わりにキュリー温度280℃のパイロヒールF280(厚さ0.9mm、縦23mm、横9mm)を用い、かつ高周波電磁誘導加熱装置への通電時間を10分間に変更した以外は実施例1と同様にしてポリスチレンペレットから有機低分子量化合物の凝縮物を得た後、アセトニトリル20μlで凝縮物を溶解させてアセトニトリル溶液とした。このアセトニトリル溶液に修飾剤(Z)としてN,O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド(BSA、トリメチルシリル化剤)3μlを加えてトリメチルシリル化し、これを分析試料として10分間室温で放置後、実施例1と同様にGC-MSによる分析を行った。図10がそのTICで、図11~12の(F)~(K)が図10中のピーク(F)~(K)のEIマスペクトルある。

【0048】ピーク(F)の化合物は、そのEIマスペクトル(F)から分子量194の下記構造式(13)で示される安息香酸のトリメチルシリル化誘導体(構造式中のTMSは「トリメチルシリル基」を示す。以下同様)であることがわかった。このEIマスペクトル(F)は、図13に示す安息香酸のトリメチルシリル化誘導体の標準EIマスペクトル(f)と一致した。

【0049】ピーク(G)の化合物は、そのEIマスペクトル(G)から分子量206の下記構造式(14)で示されるアノールのトリメチルシリル化誘導体であることがわかった。また、ピーク(H)の化合物は、そのEIマスペクトル(H)から分子量208の下記構造式(15)で示されるスチレンの2量体であることがわかった。

【0050】ピーク(I)の化合物は、そのEIマスペクトル(I)から分子量328の下記構造式(16)で示されるバルミチン酸のトリメチルシリル化誘導体で

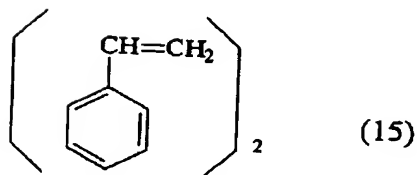
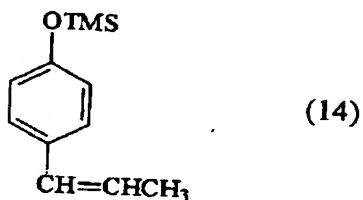
あることがわかった。このE1マスペクトル(1)は、図13に示すパルミチン酸のトリメチルシリル化誘導体での標準E1マスペクトル(i)と一致した。

【0051】ピーク(J)の化合物は、そのE1マスペクトル(J)から分子量356の下記構造式(17)で示されるステアリン酸のトリメチルシリル化誘導体であることがわかった。このE1マスペクトル(J)は、図13に示すステアリン酸のトリメチルシリル化誘導体の標準E1マスペクトル(j)と一致した。

【0052】ピーク(K)の化合物は、そのE1マスペクトル(K)から分子量312の下記構造式(18)で示されるスチレンの3量体であることがわかった。

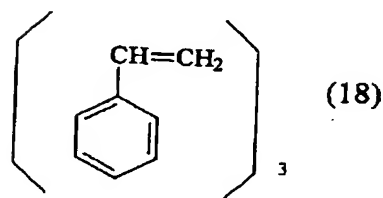
【0053】

【化7】



【0054】

【化8】



【0055】

【発明の効果】本発明によれば、試料(X)中に含まれる添加剤、未反応化合物等の有機低分子量化合物を極めて短時間で容易に再現性良く加熱抽出できる。しかも、抽出した有機低分子量化合物はマスペクトロメーターによる分析のみならず、元素分析、赤外分光分析、ガスクロマトグラフィーなどの各種の分析にも好ましく使用でき、容易に精度の高い分析ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の有機低分子量化合物の抽出方法の一例を示す概念図である。

【図2】図2は、実施例1で抽出した有機低分子量化合物を含有させた溶液のトータルイオンクロマトグラム(TIC)である。

【図3】図3は、実施例1で抽出した有機低分子量化合物を含有させた溶液の主成分の電子衝撃によるマスペクトル(E1マスペクトル)である。

【図4】図4は、実施例2で抽出した有機低分子量化合物を含有させた溶液のTICである。

【図5】図5は、実施例2で抽出した有機低分子量化合物を含有させた溶液の主成分のE1マスペクトルである。

【図6】図6は、ノニルフェノール、他の標準E1マスペクトル(EPA/NIH Mass Spectra I Data Baseの記載の標準E1マスペクトル)である。

【図7】図7は、実施例3で抽出した有機低分子量化合物を含有させた溶液のTICである。

【図8】図8は、実施例3で抽出した有機低分子量化合物を含有させた溶液の主成分のE1マスペクトルである。

【図9】図9は、N-シクロヘキシル-シクロヘキサン

アミンと 2, 6 - ジターシャリーブチル - 4 - メチル - フェノールの標準 E I マススペクトルである。

【図 1 0】図 1 0 は、実施例 4 で抽出した有機低分子量化合物をトリメチルシリル化した化合物を含有させた溶液の T I C である。

【図 1 1】図 1 1 は、実施例 4 で抽出した有機低分子量化合物をトリメチルシリル化した化合物を含有させた溶液の主成分の E I マススペクトルである。

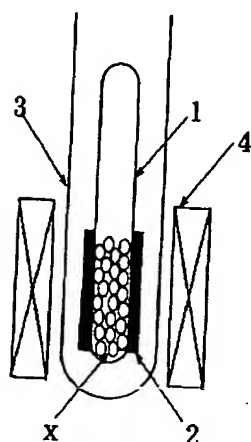
【図 1 2】図 1 2 は、実施例 4 で抽出した有機低分子量化合物をトリメチルシリル化した化合物を含有させた溶液の主成分の E I マススペクトルである。

【図 1 3】図 1 3 は、安息香酸のトリメチルシリル化誘導体とパルミチン酸のトリメチルシリル化誘導体とステアリン酸のトリメチルシリル化誘導体の標準 E I マススペクトルである。

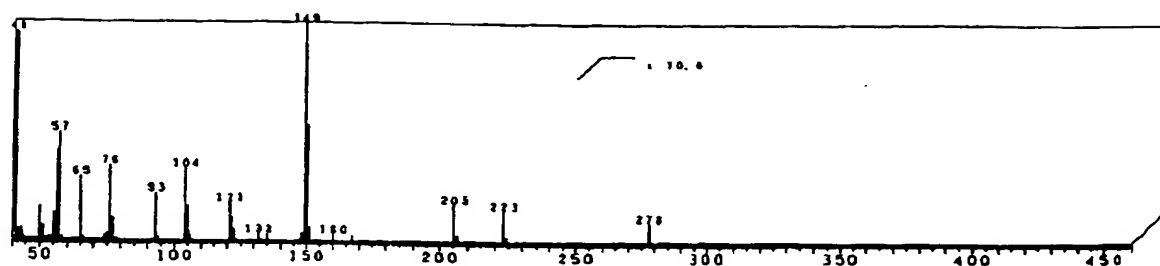
【符号の説明】

- 1 試料セル
- 2 電磁誘導発熱性金属体からなる箔
- 3 保護セル
- 4 高周波加熱コイル
- X 試料

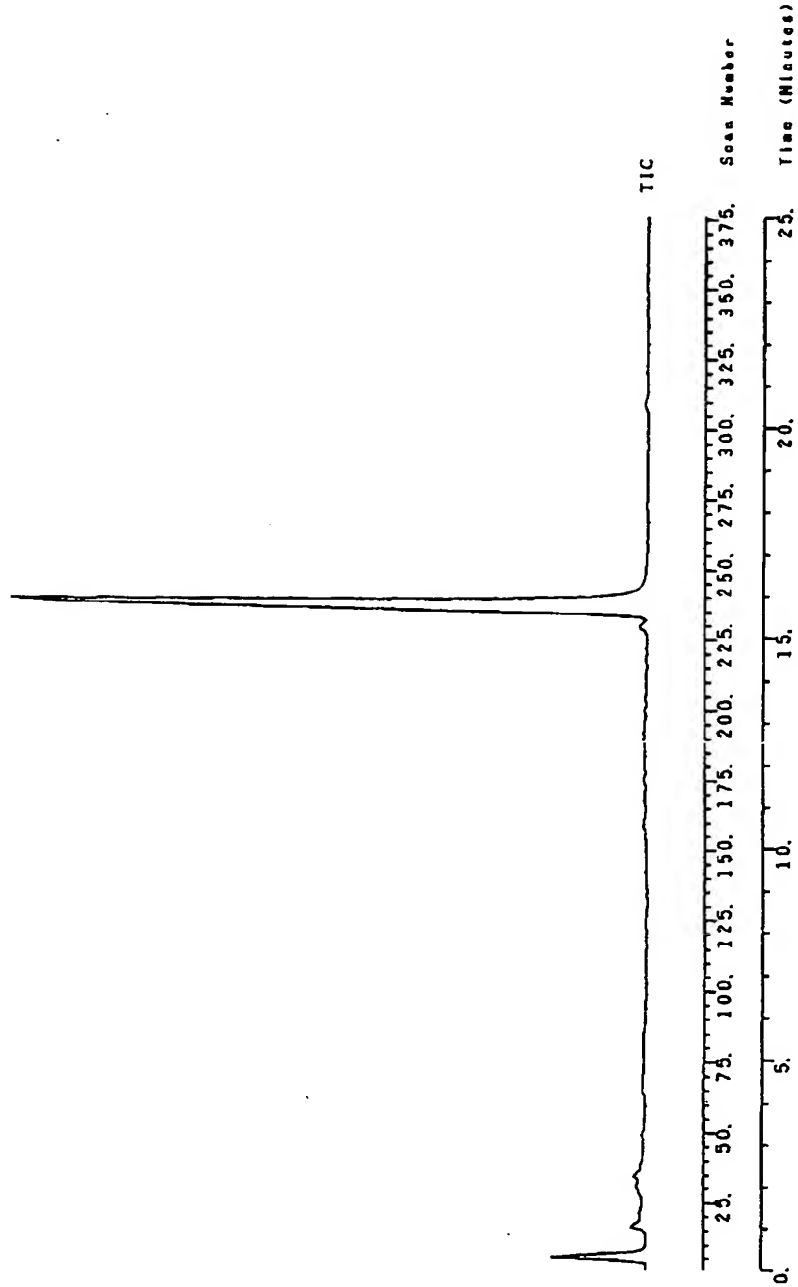
【図 1】



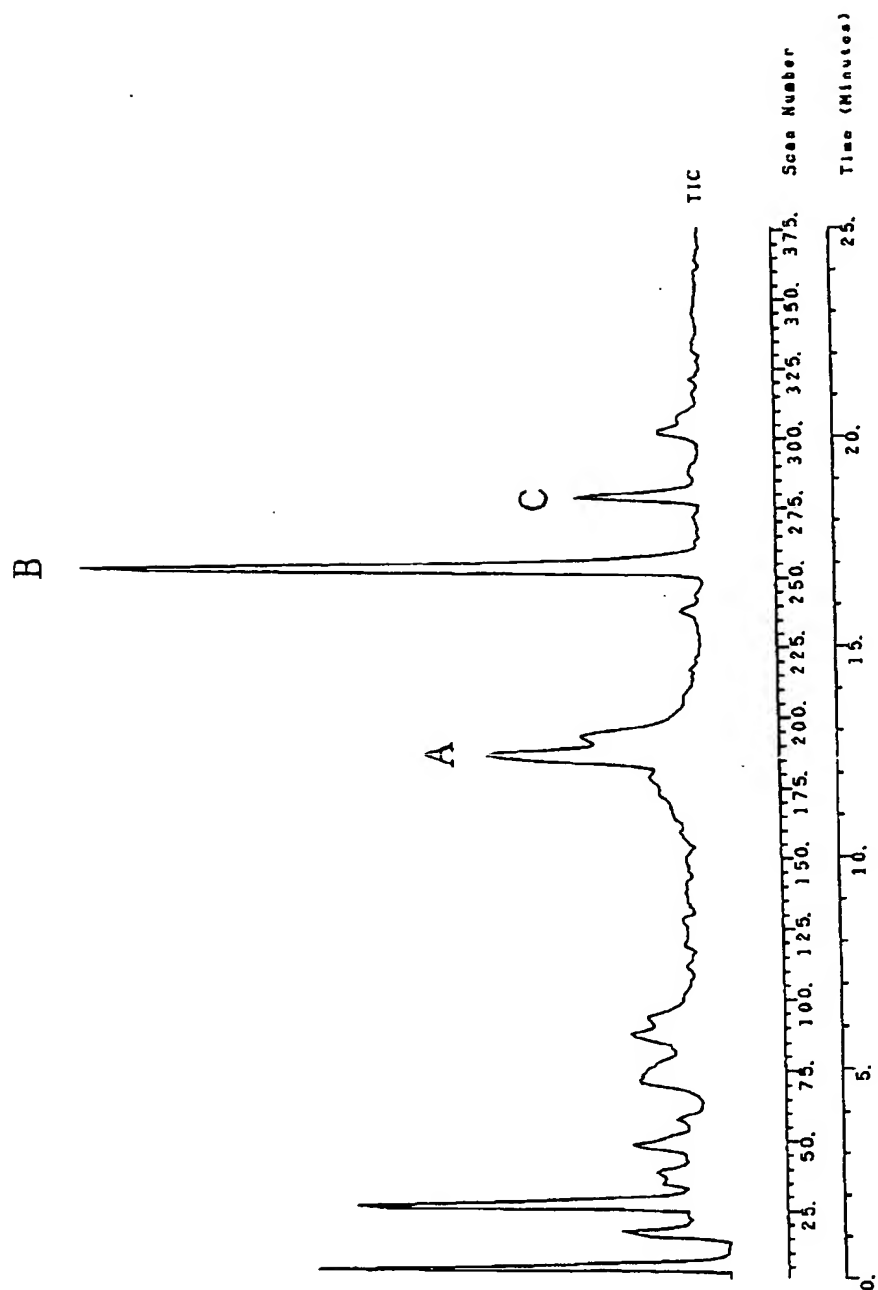
【図 3】



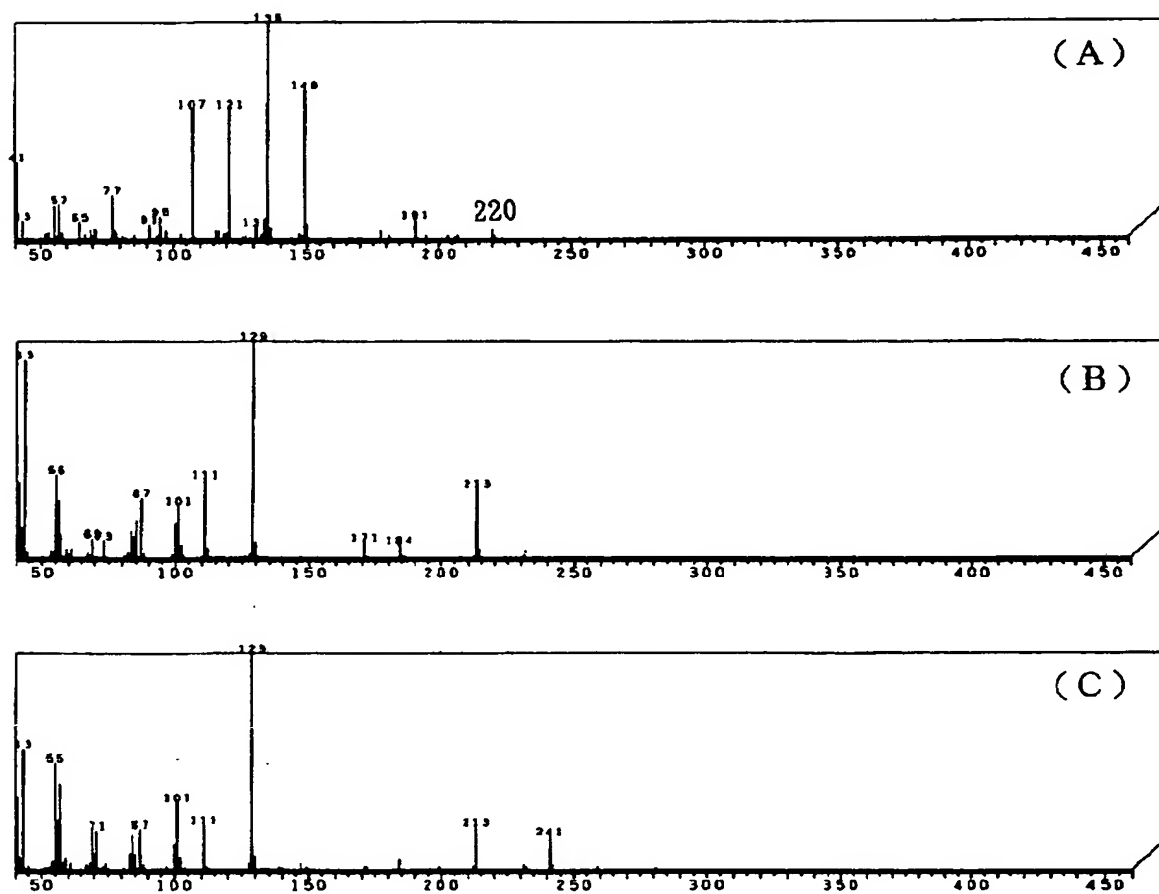
【図 2】



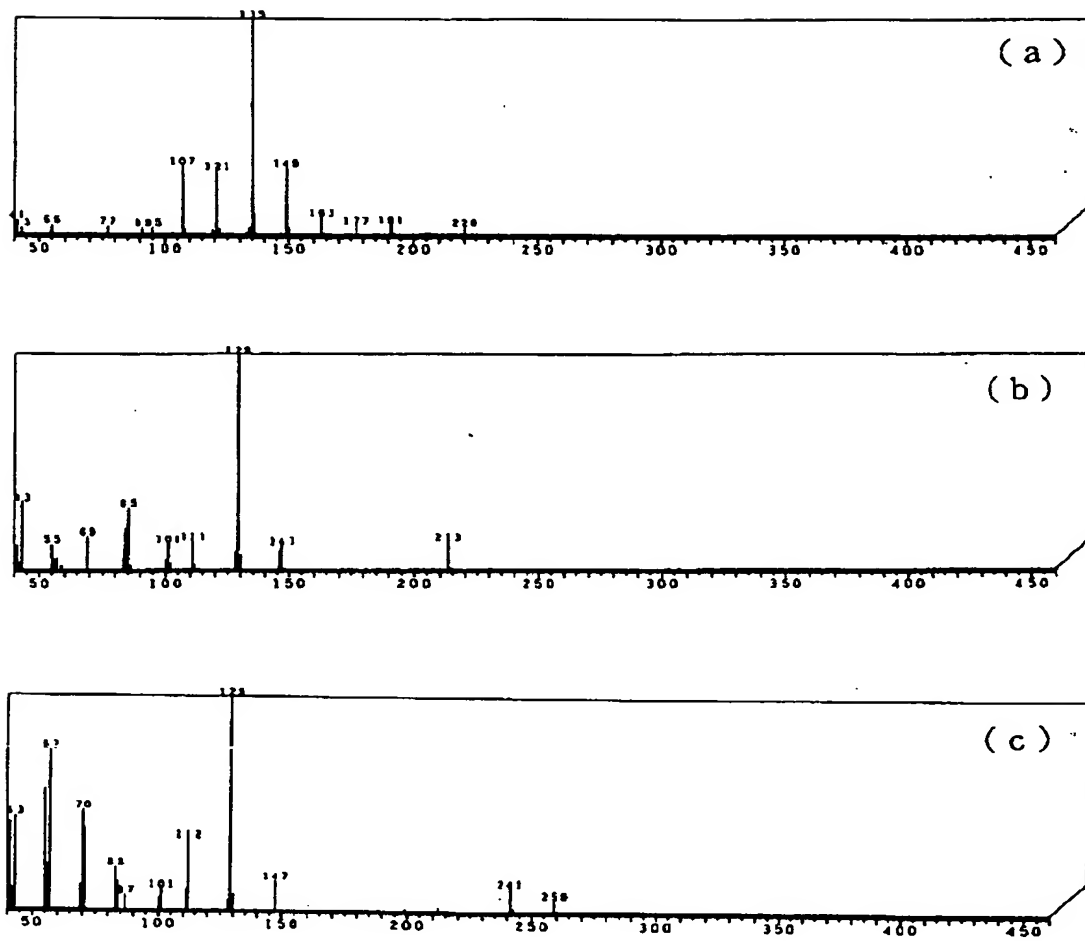
【図4】



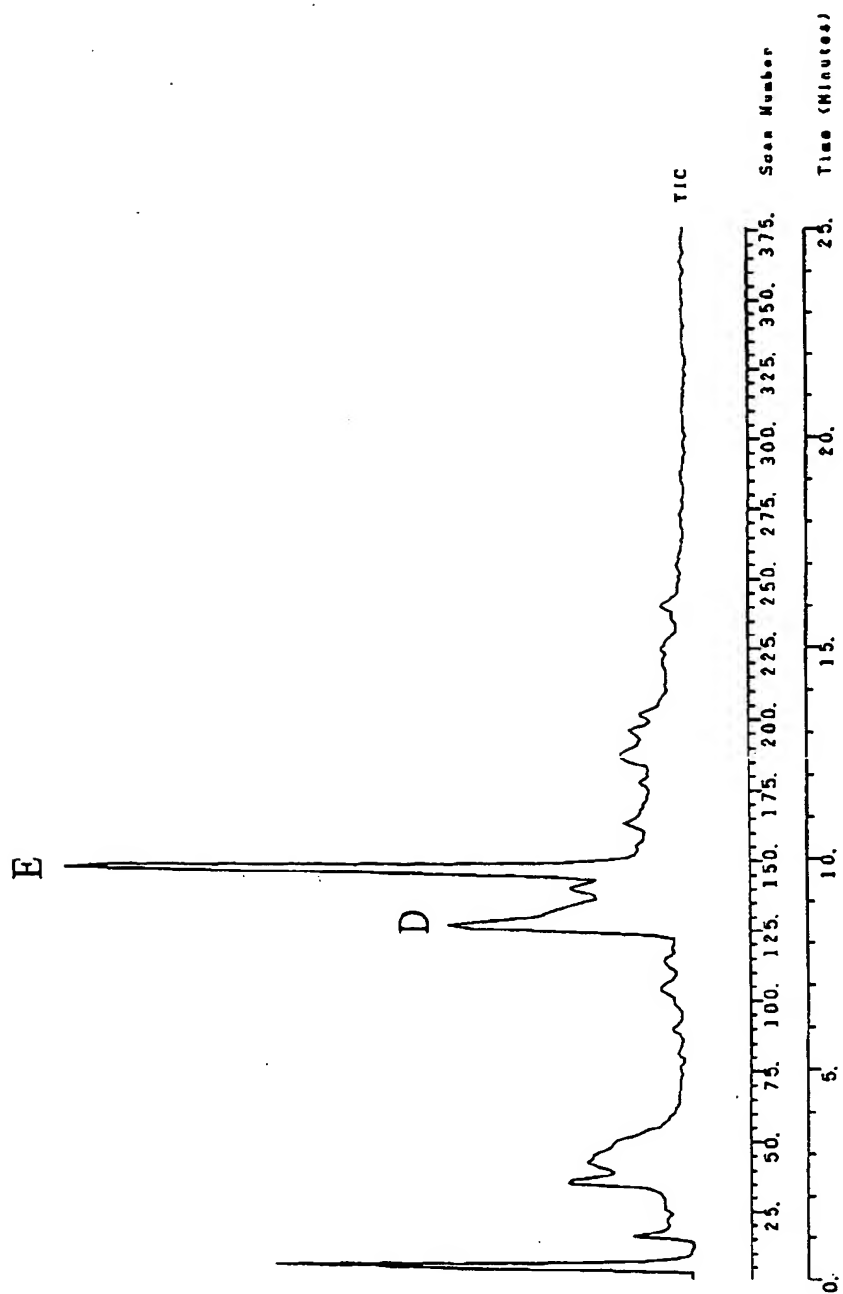
【図 5】



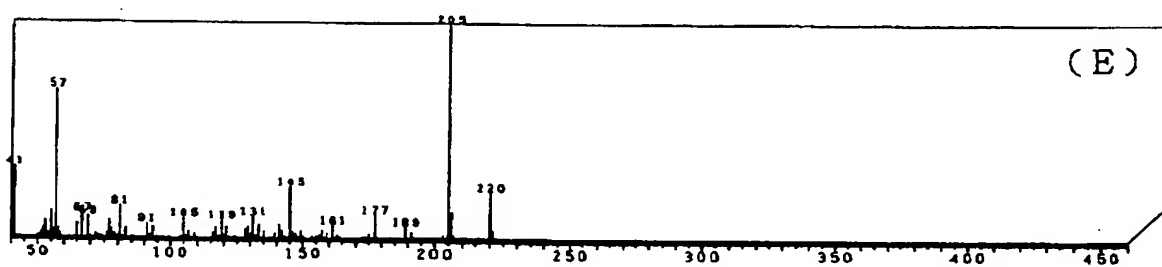
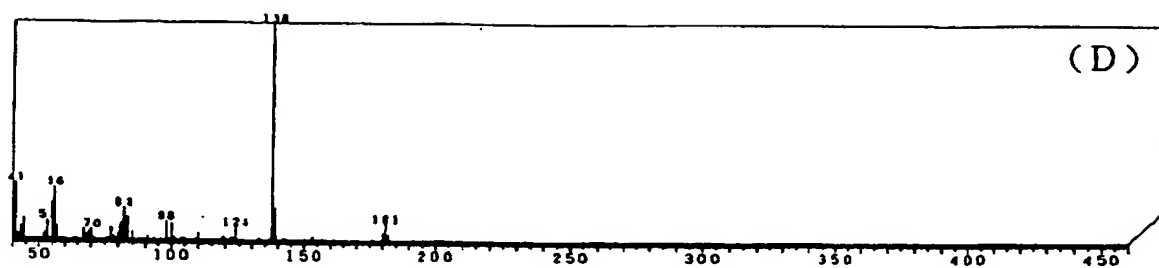
【図 6】



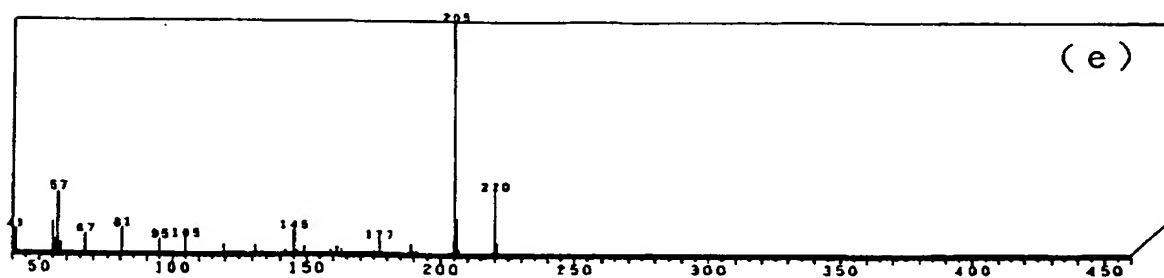
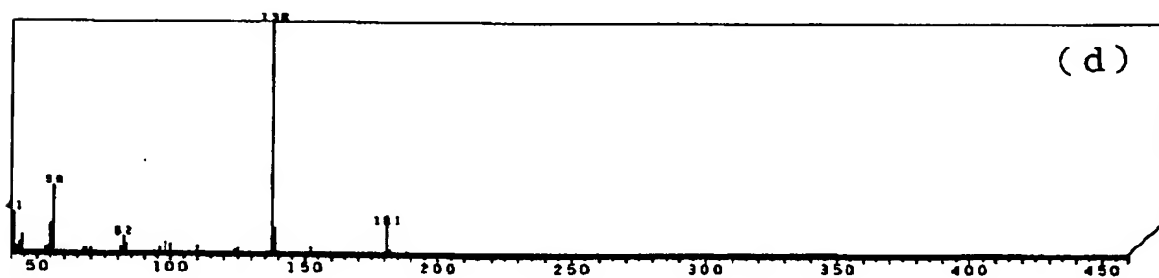
【図7】



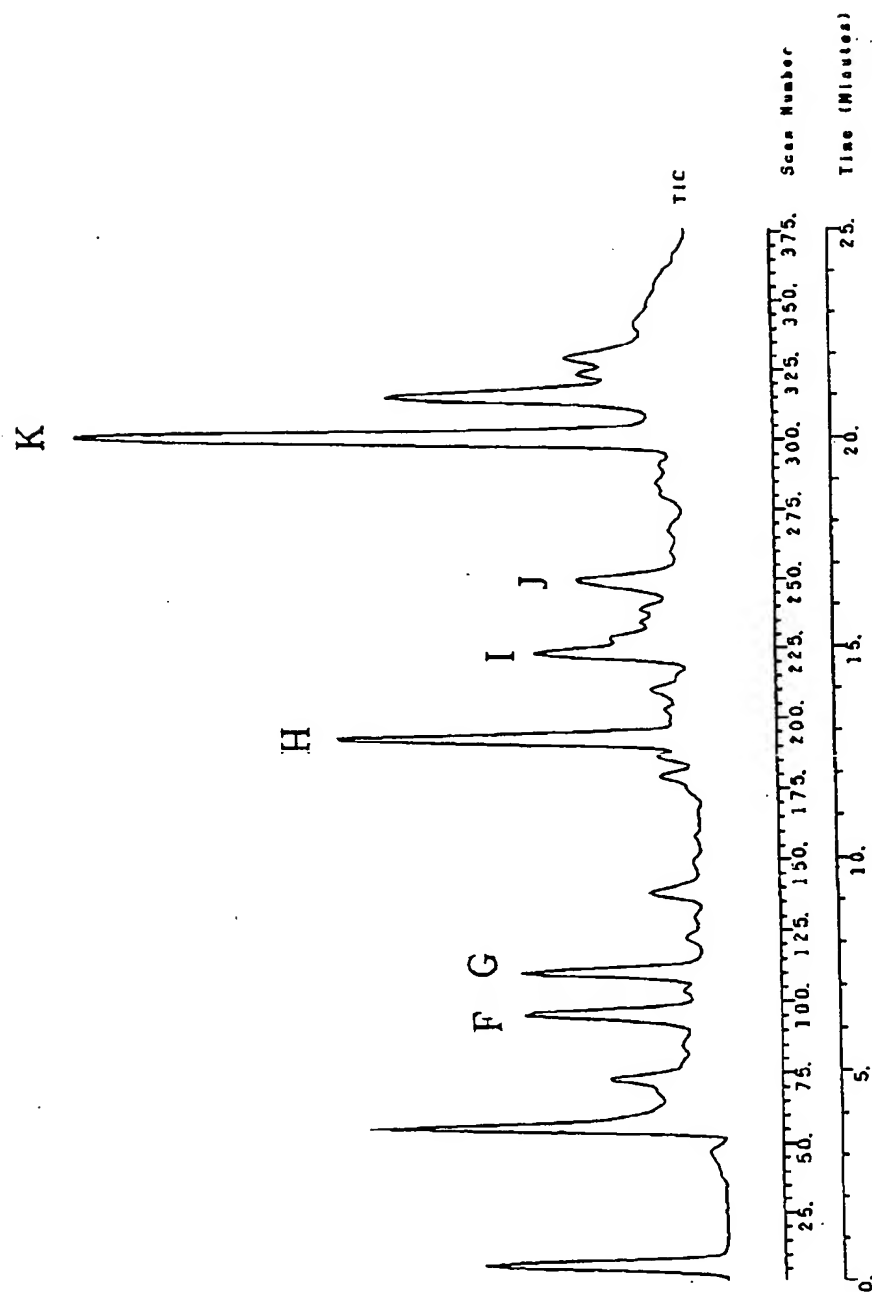
【図8】



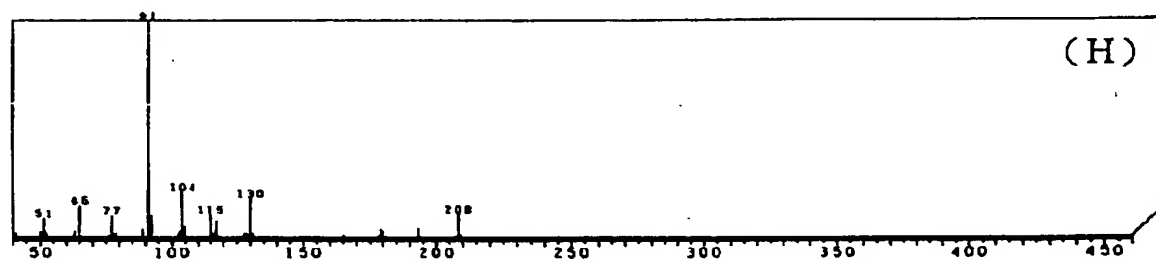
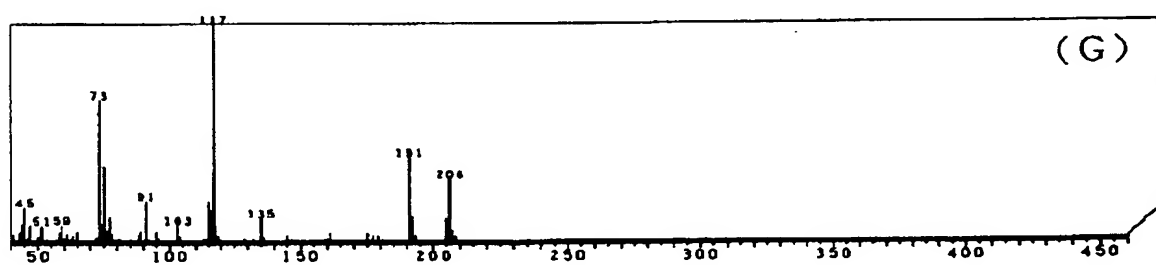
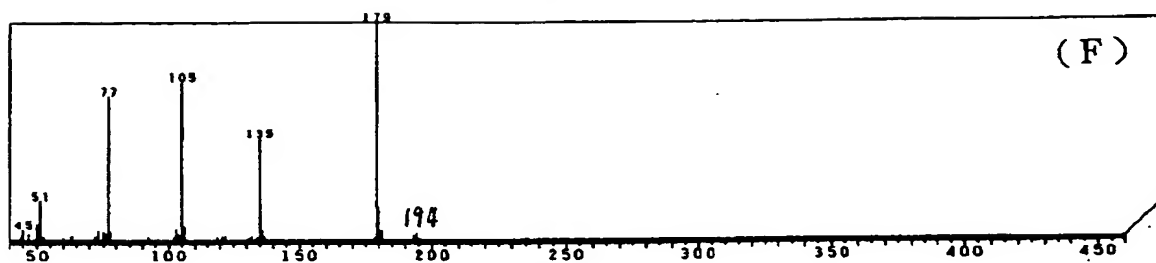
【図9】



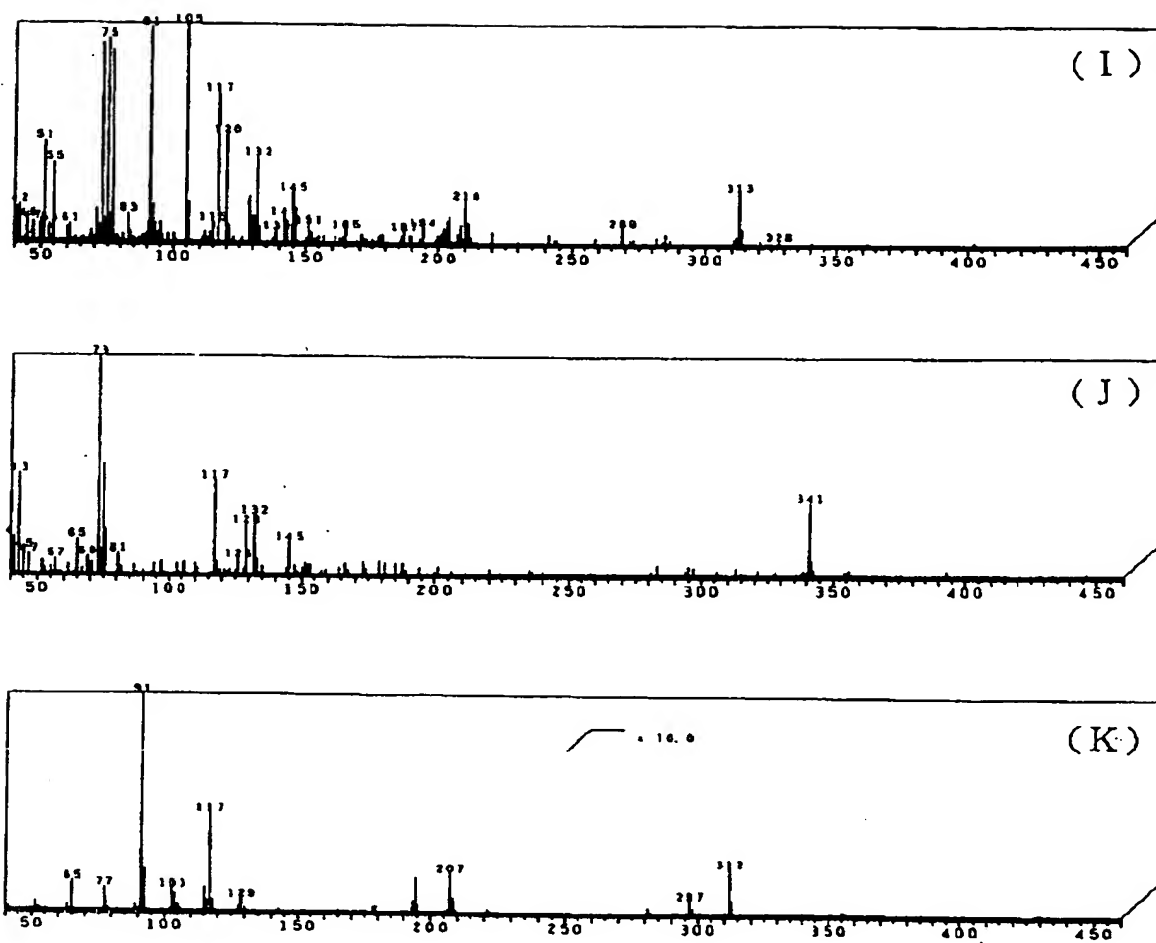
【図 10】



【図11】



【図12】



【図 1 3】

